

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

①1 N° d publication :  
(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

**2 566 003**

②1 N° d'enr gistrement national :

**84 09225**

⑤1 Int Cl<sup>4</sup> : D 01 F 1/08; B 01 D 13/01; B 01 J 20/26,  
20/28; D 01 D 5/247.

⑫

## DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 3 juin 1984.

③0 Priorité :

④3 Date de la mise à disposition du public de la  
demande : BOPI « Brevets » n° 51 du 20 décembre 1985.

⑥0 Références à d'autres documents nationaux appa-  
rentés :

⑦1 Demandeur(s) : *Etablissement public dit : INSTITUT  
NATIONAL DE RECHERCHE CHIMIQUE APPLIQUEE et  
Etablissement public dit : CENTRE NATIONAL DE LA  
RECHERCHE SCIENTIFIQUE. — FR.*

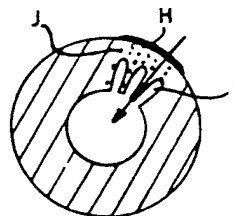
⑦2 Inventeur(s) : Philippe Aptel et Jean-Michel Espenan.

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire(s) : Rinuy et Santarelli.

⑤4 Fibres creuses, leur procédé de fabrication et leurs applications notamment dans le domaine des séparations par membranes.

⑤7 L'invention concerne des fibres creuses à base de sub-  
stances polymères fibrogènes caractérisées par le fait qu'elles  
sont de structure asymétrique en ce sens qu'elles présentent  
une couche relativement dense (« peau ») H de très faible  
épaisseur < 1  $\mu\text{m}$  à leur périphérie externe, laquelle est liée à  
une structure dite « ouverte » J dont la porosité augmente  
lorsqu'on se dirige vers la paroi interne, ladite structure ouverte  
sous-jacente à ladite peau se composant d'une couche micro-  
poreuse directement au contact de ladite peau et caractérisée  
par la présence de pores de dimensions supérieures à 0,1  $\mu\text{m}$   
et inférieures à 2  $\mu\text{m}$  et d'une couche macroporeuse présentant  
des macrovides I ayant une dimension principale supérieure à  
2  $\mu\text{m}$ , la proportion de ces macrovides représentant au moins  
10 % en volume de la paroi.



FR 2 566 003 - A1

La présente invention concerne de nouvelles fibres creuses à base de substances polymères fibrogènes.

On connaît déjà un certain nombre de fibres creuses à base de substances polymères fibrogènes présentant des structures asymétriques. De telles structures asymétriques appartiennent, en général, à l'une des classes suivantes :

- 5 - la classe des structures présentant une couche relativement dense dite ci-après "peau" à la périphérie du canal interne de la fibre avec, comme caractéristique notable, une porosité croissante (de l'intérieur vers l'extérieur de la fibre) et la présence de macrovides entre cette peau interne et la périphérie externe de la fibre. Une telle fibre est illustrée à la figure 1 (vue en coupe suivant un plan perpendiculaire à l'axe longitudinal de la fibre) des dessins annexés. En se référant à cette figure, on a schématisé en A une portion de la peau interne, en B les macrovides, la référence C désignant la périphérie externe de la fibre et la flèche F symbolisant la porosité croissante de l'intérieur vers l'extérieur de la fibre. Des fibres présentant une telle structure sont par exemple révélées dans les brevets U.S. N° 3.526.388, 3.615.024, 3.423.491 ;
- 10 - la classe des structures présentant, comme dans le cas précédent, une peau interne, une porosité croissante de l'intérieur vers l'extérieur de la fibre mais l'absence de macrovides. C'est ainsi que la figure 2 des dessins annexés schématise une fibre de cette classe, A désignant la peau interne, D la section entre cette peau interne et la périphérie C, dans laquelle on remarque l'absence de macrovides et la flèche F symbolisant la porosité croissante de l'intérieur vers l'extérieur de la fibre. De telles fibres sont par exemple révélées dans le brevet U.S. N° 4.051.300 ;
- 15 - la classe des structures présentant une peau interne et une peau externe, ces deux peaux se trouvant de part et d'autre d'une section des fibres présentant une majorité de macrovides. Une telle fibre est illustrée à la figure 3 des dessins annexés. On voit sur cette figure en A la peau interne, en E la peau externe et entre les deux, les macrovides B. La porosité dans ce type de fibres est également croissante mais dans le sens des deux flèches  $F_1$  et  $F_2$ . Ce type de fibres est par exemple révélé dans le brevet français 77.34031 ;
- 20
- 25
- 30
- 35

- la classe des structures ne présentant pas, à l'inverse des classes précédemment décrites, de peau interne mais ne présentant par contre qu'une peau externe. De telles fibres ne comportent pas de macrovides entre l'extérieur et l'intérieur de la fibre. Leur porosité est croissante de l'extérieur vers l'intérieur. La figure 4 illustre une telle fibre. On y a schématisé en E la peau externe et en D la couche poreuse, la porosité étant dans ce cas croissante dans le sens de la flèche  $F_3$ . De telles fibres ont par exemple été révélées dans le brevet français 80.06858 ;

10 - la classe des structures présentant, comme dans le cas des fibres illustrées à la figure 3, une peau interne et une peau externe mais avec la présence de macrovides entre ces deux peaux. Une telle fibre est illustrée à la figure 5. A et E désignent respectivement les peaux interne et externe avec une certaine proportion de macrovides et de microvides (B et D). Dans ce cas, la porosité est croissante dans le sens des deux flèches  $F_4$  et  $F_5$ . De telles fibres sont révélées par exemple dans le brevet français 79.11031 ;

20 - enfin, la classe des structures ne présentant aucune peau comme illustré à la figure 6, figure sur laquelle la structure poreuse entre la périphérie interne G et la périphérie externe C comporte à la fois des macro- et des microvides respectivement D et B. Ce type de fibres est révélé par exemple dans le brevet français 73.15427.;

25 Par contre, la présente invention vise des fibres creuses de structure asymétrique se différenciant des diverses structures rappelées ci-dessus en ce sens qu'elles présentent une couche relativement dense ("peau") de très faible épaisseur ( $< 10000 \text{ \AA}$ ) à leur périphérie externe, laquelle est liée à une structure dont la porosité augmente lorsqu'on se dirige vers la face interne.

Suivant d'autres caractéristiques :

30 - la structure sous-jacente à ladite peau est une structure dite "ouverte", composée avantageusement d'une couche microporeuse directement au contact de ladite peau dense et caractérisée par la présence de pores de dimensions supérieures à  $1000 \text{ \AA}$  et inférieures à  $2 \mu\text{m}$ , et d'une couche macroporeuse présentant des macrovides ayant une dimension principale supérieure à  $2 \mu\text{m}$ , la proportion de ces macrovides représentant au moins 10 % du volume de cette structure ;

35

- lesdits macrovides de dimension supérieure à  $2\mu\text{m}$  sont avantageusement orientés radialement et ils peuvent être ouverts du côté de la face interne de la fibre alors qu'ils ne le sont pas du côté de la peau ;

5           - ladite peau externe se caractérise en outre par l'absence substantielle de pores de diamètre supérieur à 1000 Å ;

          - les macrovides de la structure macroporeuse présentent la forme de doigts disposés radialement, avantageusement de forme cylindrique de longueur variable pouvant atteindre plus des 9/10ème de l'é-

10       paisseur de la paroi de la fibre ;

          - le diamètre de la section circulaire des macrovides est généralement supérieur à  $5\mu\text{m}$ .

---

Les fibres creuses selon l'invention sont à base de tous polymères fibrogènes pouvant être dissous dans un solvant et coagulés

15       dans un non-solvant.

Parmi les exemples de polymères susceptibles de former les fibres selon l'invention, on peut citer les polyfluorures de vinylidène, les polysulfones, les polyacrylonitriles, la cellulose et les esters cellulosiques, les poly(chlorures de vinyle), les poly(acétates de vinyle), les

20       polyamides, les polyimides, les polycarbonates, les poly(oxydes de phénylène), les polystyrènes et plus généralement, les polyéthers, les polyesters, les poly(oxydes d'aryline), les polysulfures, les polymères polyvinyliques, les polymères polyallyliques, les polyazoles et les polyimidazoles, les polyphosphazines, les polyhydrazides, ou bien ce polymère fibrogène peut

25       être choisi parmi les copolymères ou les mélanges de polymères constitués à partir d'au moins un des polymères ci-dessus.

On peut obtenir les fibres en question en utilisant toutes techniques connues et en particulier la technique de filage dite "par voie sèche-humide".

30           Suivant cette technique, une solution du polymère dans son solvant est extrudée dans une filière, avantageusement du type annulaire, avec injection d'un gaz, d'une vapeur, ou d'un liquide au travers du trou de l'extrudat, puis passage de la fibre creuse en résultant dans un bain de coagulation.

35           Pour obtenir par cette technique, les fibres creuses de l'invention telles que définies ci-dessus, il est prévu :

          - d'ajouter à la solution de polymère dans son solvant au moins un additif particulier ;

- d'injecter un fluide particulier au travers du trou de l'extrudat.

L'additif particulier est choisi parmi les molécules permettant l'obtention d'une solution macroscopiquement homogène avec le couple solvant-polymère, tout en étant susceptible d'être extrait de la fibre lors de la coagulation de cette dernière, ou par tout post-traitement approprié. Comme exemple de molécules d'additif répondant à la définition ci-dessus, on peut citer soit des macromolécules de masse moléculaire supérieure à 500, du type polyvinylpyrrolidones, polyvinylpyridines, alcools polyvinyliques, polyéthylèneglycols, polyacrylamides, acides polyacryliques, soit des agents tensio-actifs ioniques ou non, comprenant dans leur molécule, à la fois au moins un motif hydrophobe et au moins un motif hydrophile (ionique ou non), le motif hydrophobe pouvant être du type polyoxyéthylène.

Le fluide particulier d'injection interne peut être un liquide ou un gaz et il contient une quantité suffisante d'au moins un solvant du polymère fibrogène pour éviter que ledit fluide ne coagule rapidement la solution contenant le polymère fibrogène.

La portée et l'intérêt de l'invention ressortiront plus clairement de la description qui va suivre, faite en regard des dessins annexés sur lesquels :

- les figures 1 à 6 qui ont déjà été décrites illustrent différents types de fibres connues ;

- la figure 7 est une figure schématique établie sur les mêmes bases que ces figures 1 à 6 illustrant la section d'une fibre selon l'invention ;

- les figures 8, 9 et 10, 11 sont différentes vues photographiques prises au microscope électronique d'une fibre selon l'invention et,

- la figure 12 est un schéma explicatif du procédé utilisé pour la réalisation d'une fibre selon l'invention.

En se référant à ces figures, on voit, en particulier sur les agrandissements photographiques 8 et 9 (coupes axiales), une peau externe désignée par H sur le schéma de la figure 7 ; une structure poreuse comportant des macrovides I en forme de doigts allongés ouverts vers l'intérieur, comme on le voit plus précisément sur l'agrandissement photographique 10. Cet agrandissement photographique correspond, en effet,

à une prise de vue depuis l'intérieur de la fibre. Les cratères sensiblement circulaires que l'on y distingue correspondent à l'extrémité de ces doigts. On distingue aussi sur cet agrandissement les microvides J. Quant à la peau externe H, celle-ci apparaît sur l'agrandissement photographique 11 qui montre la densité de cette peau sans vides nettement visibles. Compte tenu de cette structure, il est manifeste que la porosité de la fibre est croissante de l'extérieur vers l'intérieur.

Pour plus de précisions, il est à noter que dans l'agrandissement photographique 8, 1 cm = 50  $\mu$ m ; dans l'agrandissement 9, 1,5 cm = 25  $\mu$ m ; dans l'agrandissement 10, 1 cm = 5  $\mu$ m et dans l'agrandissement 11, 1 cm = 1  $\mu$ m.

Pour obtenir les fibres creuses ainsi illustrées, on fait appel de préférence à la technique de filage dite "par voie sèche-humide". Cette technique est représentée schématiquement sur la figure 12.

Un réservoir 1 de solution de polymère avantageusement muni d'un filtre 3a admet cette solution dans la filière 6, représentée à plus grande échelle, sous pression, grâce à l'introduction d'un gaz inerte comme par exemple de l'azote, fourni par la bouteille de gaz 2, le contrôle de cette pression se faisant par le manomètre 3. La solution de polymère provenant du réservoir 1 renferme un solvant de ce polymère et au moins un additif tel que défini précédemment, c'est-à-dire soit une macromolécule de masse molaire supérieure à 500, soit un agent tensio-actif ionique ou non (hydrophile-hydrophobe).

Concomitamment, on admet dans l'orifice annulaire de cette filière 6 le fluide contenant le solvant tel que décrit précédemment. Bien entendu, le fluide provient d'un réservoir 4 et son admission dans la filière se fait par l'intermédiaire d'un débitmètre 5 contrôlant le débit et d'une vanne 8 dont la commande est fonction du débit désiré. Un moteur 9 de bobinage de la fibre 10 en aval du bac de coagulation 7 contenant la solution coagulante permet à la fois de régler la tension d'étirage de la fibre et son stockage.

La solution de coagulation peut être choisie parmi tous non-solvants appropriés. Ce sera de préférence de l'eau.

En procédant de la sorte, l'asymétrie de la fibre creuse selon l'invention est obtenue grâce à une coagulation différente des deux faces de l'extrudat. La face externe de la fibre se coagule rapidement au contact du non-solvant du polymère, alors que se produit une très lente coagulation de la face interne puisque celle-ci est en contact

avec le solvant contenu dans le fluide injecté à la partie centrale de l'orifice annulaire de la filière 6.

De façon avantageuse, ce type de filage est réalisé en faisant appel à des solutions extrudables capables de former un solide  
5 précurseur ayant des viscosités d'environ 5 pascal-seconde à 1000 pascal-seconde ou plus, à la température de filage.

De plus, le non-solvant et le solvant doivent être miscibles et de préférence en toutes proportions et l'additif peut avantageusement être éliminé de la fibre par simple lavage à l'aide d'un solvant de  
10 celui-ci qui soit, bien entendu, non solvant du polymère.

Il va de soi que plus le non-solvant du polymère sera fort, plus l'asymétrie sera importante et plus le temps de coagulation total avant lavage et stockage sera faible.

Dans les exemples qui suivent, la caractérisation de la porosité est effectuée par observation de clichés obtenus par microscopie  
15 électronique à balayage. Si cette technique permet de s'assurer que la peau ne comporte pas de pores d'une dimension supérieure à 1000 Å (0,1  $\mu$ m) environ, elle ne permet pas de détecter facilement et avec certitude des pores de plus faible dimension. Pour vérifier la présence  
20 de pores plus fins, la perméabilité à l'eau a été utilisée. Un procédé pour mesurer la perméabilité à l'eau consiste à former une boucle de quelques fibres creuses. L'extrémité ouverte des fibres creuses est encastrée dans une feuille de tubes. Cette boucle est ensuite placée dans une enveloppe cylindrique. De l'eau sous pression est introduite dans  
25 l'enveloppe et l'on recueille l'eau qui a traversé la paroi des fibres par l'extrémité ouverte de la boucle.

Le rapport entre la quantité d'eau recueillie (exprimée en  $m^3$  par seconde et par  $m^2$  de surface) et la différence de pression appliquée de part et d'autre de la paroi de la fibre (exprimée en pascals) est uti-  
30 lisé pour chiffrer la perméabilité. Ce rapport symbolisé par  $L_p$  est appelé coefficient de perméabilité hydraulique. Il a comme unité des  $m^3/m^2.s$  Pa ou des  $m/s.Pa$ . Toutes les perméabilités sont mesurées à la température de 25°C.

#### Exemple 1

35 A partir d'une solution composée de polysulfone ("Udel 3500") à 29 % de "Triton X 100" à 22 % et de N-N-diméthylformamide à 49 % (% mas-sique), on a extrudé avec la méthode décrite, et avec du N-N-diméthyl-

formamide comme fluide d'injection interne et de l'eau comme coagulant, une fibre creuse.

Son diamètre extérieur est de  $580\text{ }\mu\text{m}$  et son diamètre intérieur de  $440\text{ }\mu\text{m}$ .

5 La fibre creuse présente la structure selon l'invention :

- sur sa face externe, on trouve une "peau" ne comportant pas de pores de diamètre supérieur à  $1000\text{ Å}$  ;

10 - la structure ouverte sous-jacente à la peau externe est constituée par une couche microporeuse d'épaisseur  $30\text{ }\mu\text{m}$  présentant des pores dont la plus grande taille est d'environ  $1,5\text{ }\mu\text{m}$ , et d'une couche macroporeuse présentant des macrovides de forme cylindrique orientés radialement débouchant sur la face interne ayant  $40\text{ }\mu\text{m}$  environ de longueur et un diamètre sur la face interne d'environ  $14\text{ }\mu\text{m}$ . Ces macrovides en occupent environ 20 % du volume de la paroi.

15 La présence de pores de diamètre inférieur à  $1000\text{ Å}$  dans la peau est mise en évidence par la perméabilité à l'eau :

$$L_{p25^{\circ}\text{C}} = 6,9 \cdot 10^{-10} \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$$

#### Exemple 2

20 A partir d'une solution composée de polyfluorure de vinylidène ("PCUK 1000") à 28%, "Triton X100" à 18 % et de N-N-diméthylformamide à 54 % (% massique), avec comme fluide d'injection interne du N-N-diméthylacétamide, et de l'eau comme coagulant, on a filé une fibre creuse. Son diamètre extérieur est de  $580\text{ }\mu\text{m}$  et son diamètre intérieur de  $440\text{ }\mu\text{m}$ .

La fibre creuse présente la structure selon l'invention :

25 - sur sa face externe on trouve une peau ne comportant pas de pores de diamètre supérieur à  $1000\text{ Å}$  ;

30 - la structure ouverte sous-jacente à la peau externe est constituée d'une couche microporeuse d'épaisseur  $4\text{ }\mu\text{m}$  présentant des pores dont la plus grande taille est d'environ  $0,5\text{ }\mu\text{m}$ , et d'une couche macroporeuse présentant des macrovides de forme cylindrique orientés radialement et débouchant sur la face interne ayant environ  $121\text{ }\mu\text{m}$  de longueur et  $15\text{ }\mu\text{m}$  de diamètre sur la face interne. Les macrovides occupent environ 40 % du volume de la paroi.

35 La présence de pores de diamètre inférieur à  $1000\text{ Å}$  dans la peau externe est mise en évidence par la perméabilité à l'eau :

$$L_{p25^{\circ}\text{C}} = 2,6 \cdot 10^{-10} \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$$



Exemple 3

A partir d'une solution composée de polysulfone ("Udel 3500") à 18 %, de polyvinylpyrrolidone "K15" à 18 % et de N-N-diméthylformamide à 64 % (% massique), avec comme fluide d'injection interne du N-N-diméthylformamide et de l'eau comme coagulant, on a filé une fibre creuse. Son diamètre extérieur est de  $450\mu\text{m}$  et son diamètre intérieur de  $150\mu\text{m}$ .

La fibre creuse présente la structure selon l'invention :

- sur sa face externe, on trouve une peau ne comportant pas de pores de diamètre supérieur à  $1000\text{ \AA}$  ;
- la structure ouverte sous-jacente à la peau externe est constituée d'une couche microporeuse d'épaisseur  $20\mu\text{m}$  présentant des pores dont la plus grande taille est d'environ  $1\mu\text{m}$  et d'une couche macroporeuse présentant des macrovides de forme cylindrique orientés radialement et débouchant sur la face interne ayant environ  $120\mu\text{m}$  de longueur et  $10\mu\text{m}$  de diamètre, sur la face interne. Les macrovides occupent environ 60 % du volume de la paroi.

La présence de pores de diamètre inférieur à  $1000\text{ \AA}$  dans la peau externe est mise en évidence par la perméabilité à l'eau :

$$L_{p_{25^{\circ}\text{C}}} = 0,4 \cdot 10^{-10} \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$$

Exemple 4

Filage sans apport d'additif

On fait une solution à 29 % de polysulfone ("Udel 3500") et de 71 % de N-N-diméthylformamide.

On file cette solution par le procédé décrit en utilisant du N-N-diméthylformamide comme fluide d'injection interne. On constate à l'examen de la fibre obtenue qu'elle comporte une peau externe et une structure sous-jacente ouverte avec la présence de macrovides dont certains s'ouvrent sur la face interne. Cependant une des caractéristiques de cette fibre filée en l'absence d'additif est que sa perméabilité à l'eau est extrêmement faible, ce qui montre ainsi que la peau présente très peu de pores :

$$L_{p_{25^{\circ}\text{C}}} < 10^{-12} \text{ m/s} \cdot \text{Pa}$$

Exemple 5

Filage en présence d'eau dans le fluide d'injection interne

On fait une solution identique à celle de l'exemple 1. On file cette solution par le procédé décrit en utilisant une solution du type suivant comme fluide d'injection interne :

- N-N-diméthylformamide 90 % } % massique
- Eau 10 %

On obtient une fibre creuse. Son diamètre extérieur est de 350  $\mu\text{m}$  et son diamètre intérieur de 110  $\mu\text{m}$ .

5 La fibre creuse présente la structure selon l'invention :

- sur sa face externe, on trouve une peau ne comportant pas de pores de diamètre supérieur à 1000 Å ;

10 - la structure ouverte sous-jacente à la peau externe est constituée d'une couche microporeuse d'épaisseur 7  $\mu\text{m}$  présentant des pores dont la plus grande taille est environ 1,5  $\mu\text{m}$  et d'une couche macroporeuse présentant des macrovides de forme cylindrique orientés radialement ayant environ 107  $\mu\text{m}$  de longueur. Les macrovides occupent environ 40 % du volume de la paroi..

15 Une des caractéristiques de ces fibres filées avec la présence de 10 % d'eau dans le fluide d'injection interne est que les macrovides qui ont environ 16  $\mu\text{m}$  de diamètre dans la paroi se rétrécissent pour n'avoir plus que 2  $\mu\text{m}$  de diamètre quand ils débouchent sur la face interne.

20 La présence de pores de diamètre inférieur à 1000 Å dans la peau externe est mise en évidence par la perméabilité à l'eau :

$$Lp_{25^{\circ}\text{C}} = 0,46 \cdot 10^{-10} \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$$

25 Les fibres creuses obtenues selon l'invention trouvent des applications intéressantes dans divers domaines et en particulier, elles peuvent être directement utilisées en ultrafiltration ou en microfiltration, dans le domaine de la dialyse, dans le domaine de l'osmose inverse, dans celui de la perméation gazeuse ou de pervaporation, ou même comme support de membrane liquide.

30 Il va de soi que la présente invention n'a été décrite qu'à titre purement explicatif et nullement limitatif et que toute modification utile pourra y être apportée sans sortir de son cadre.

REVENDICATIONS

1. Fibres creuses à base de substances polymères fibrogènes caractérisées par le fait qu'elles sont de structure asymétrique en ce sens qu'elles présentent une couche relativement dense ("peau") (H) de très faible épaisseur ( $< 1 \mu\text{m}$ ) à leur périphérie externe, laquelle est liée à une structure dite "ouverte" (J) dont la porosité augmente lorsqu'on se dirige vers la face interne, ladite structure ouverte sous-jacente à ladite peau se composant d'une couche microporeuse directement au contact de ladite peau et caractérisée par la présence de pores de dimensions supérieures à  $0.1 \mu\text{m}$  et inférieures à  $2 \mu\text{m}$  et d'une couche macroporeuse présentant des macrovides (I) ayant une dimension principale supérieure à  $2 \mu\text{m}$ , la proportion de ces macrovides représentant au moins 10 % en volume de la paroi.
2. Fibres creuses selon la revendication 1, caractérisées en ce que lesdits macrovides de dimension supérieure à  $2 \mu\text{m}$  sont avantageusement orientés radialement et ils peuvent être ouverts du côté de la face interne de la fibre alors qu'ils ne le sont pas du côté de la peau.
3. Fibres creuses selon l'une quelconque des revendications 1 ou 2, caractérisées en ce que ladite peau externe est perméable à l'eau et se caractérise en outre par l'absence substantielle de pores de diamètre supérieur à 1000 Å.
4. Fibres creuses selon l'une quelconque des revendications 1 à 3 caractérisées en ce que les macrovides de la structure sous-jacente à la peau présentent la forme de doigts disposés radialement, avantageusement de forme sensiblement cylindrique de longueur variable pouvant atteindre plus des 9/10èmes de l'épaisseur de la paroi totale de la fibre.
5. Fibres creuses selon la revendication 4, caractérisées en ce que le diamètre de la section circulaire des macrovides est généralement supérieur à  $5 \mu\text{m}$ .
6. Fibres creuses selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisées en ce qu'elles sont à base de tous polymères fibrogènes pouvant être dissous dans un solvant et coagulés dans un non-solvant.

7. Fibres creuses selon la revendication 6, caractérisées en ce que le polymère fibrogène est choisi parmi les polyfluorures de vinylidène, les polysulfones, les polyacrylonitriles, la cellulose et les esters cellulosiques, les poly(chlorures de vinyle), les poly(acétates de vinyle), les polyamides, les polyimides, les polycarbonates, les poly-  
5 (oxydes de phénylène), les polystyrènes et plus généralement les poly-  
éthers, les polyesters, les poly(oxydes d'arylène), les polysulfures, les polymères polyvinyliques, les polymères polyallyliques, les polyazoles et les polyimidazoles, les polyphosphazines, les polyhydrazides ; ou bien ce  
10 polymère fibrogène peut être choisi parmi les copolymères ou les mélanges de polymères constitués à partir d'au moins un des polymères ci-dessus.

8. Procédé de fabrication des fibres creuses selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que l'on dissout le polymère fibrogène dans un solvant à une concentration qui convienne  
15 pour le filer, on ajoute au moins un additif choisi parmi soit les macromolécules de masse molaire supérieure à 500, soit parmi les agents tensio-actifs ioniques ou non, on fait passer la solution contenant le polymère, le solvant et l'additif à travers une filière, avantageusement de type annulaire, on injecte simultanément un fluide au travers  
20 du trou de l'extrudat, ce fluide pouvant être un liquide ou un gaz, et contenant une quantité suffisante d'au moins un solvant du polymère fibrogène pour éviter que ledit fluide ne coagule rapidement la solution contenant le polymère fibrogène, et on fait passer le filament constitué par ladite solution entourant ledit fluide dans un bain de coagulation  
25 contenant au moins un non-solvant du polymère fibrogène choisi pour précipiter rapidement la surface externe du filament.

9. Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que la macromolécule de masse supérieure à 500 appartient aux familles suivantes : polyvinylpyrrolidones, polyvinylpyridines, polyéthylèneglycols,  
30 polyacrylamides, acides polyacryliques, alcools polyvinyliques.

10. Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que l'agent tensio-actif est choisi parmi ceux dont le motif hydrophobe comporte un enchainement polyoxyéthylène.

11. Procédé selon l'une quelconque des revendications 8 à 10,  
35 caractérisé en ce que le fluide injecté au travers du trou de l'extrudat est constitué par le solvant utilisé pour dissoudre le polymère fibrogène.

12. Procédé selon l'une quelconque des revendications 3 à 11, caractérisé en ce que l'additif ajouté à la solution de polymère fibrogène est soluble dans le bain de coagulation.

5 13. Application des fibres creuses selon l'une quelconque des revendications 1 à 12 dans le domaine des procédés de séparation à membranes.

1/4

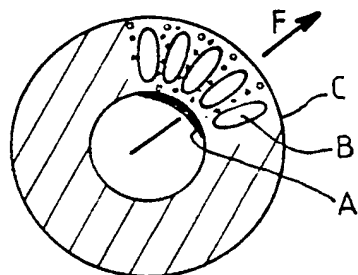


FIG. 1

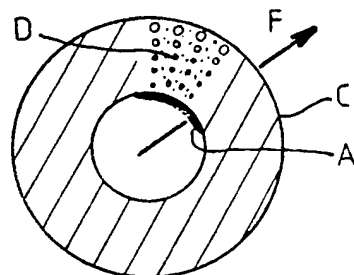


FIG. 2

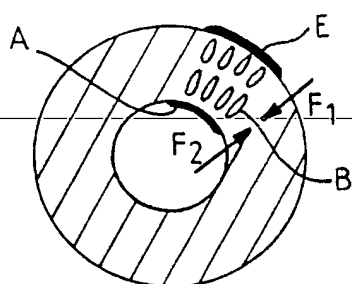


FIG. 3

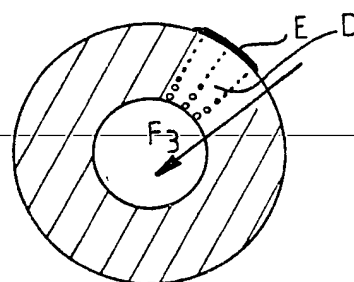


FIG. 4

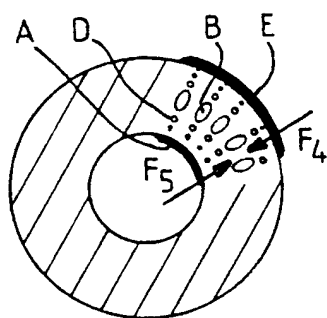


FIG. 5

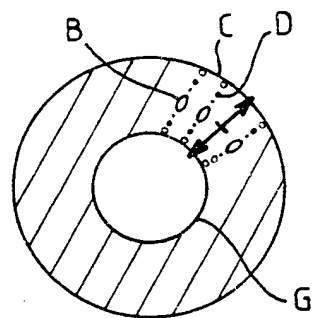


FIG. 6

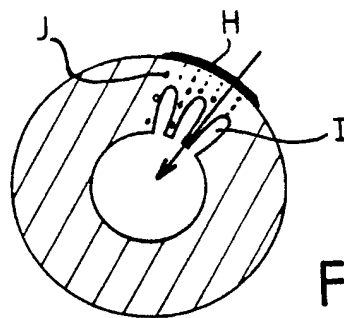


FIG. 7

2/4

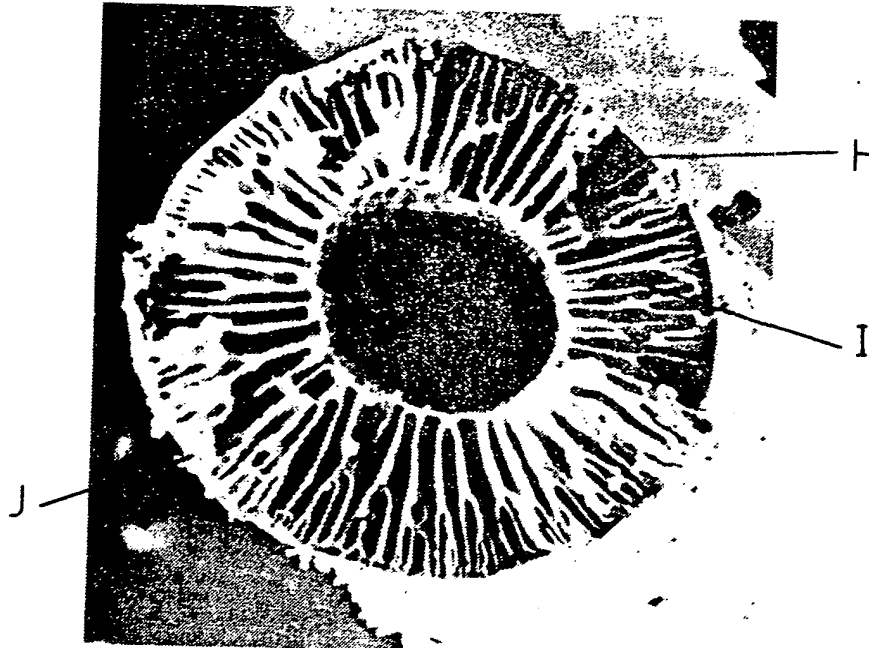


FIG.8

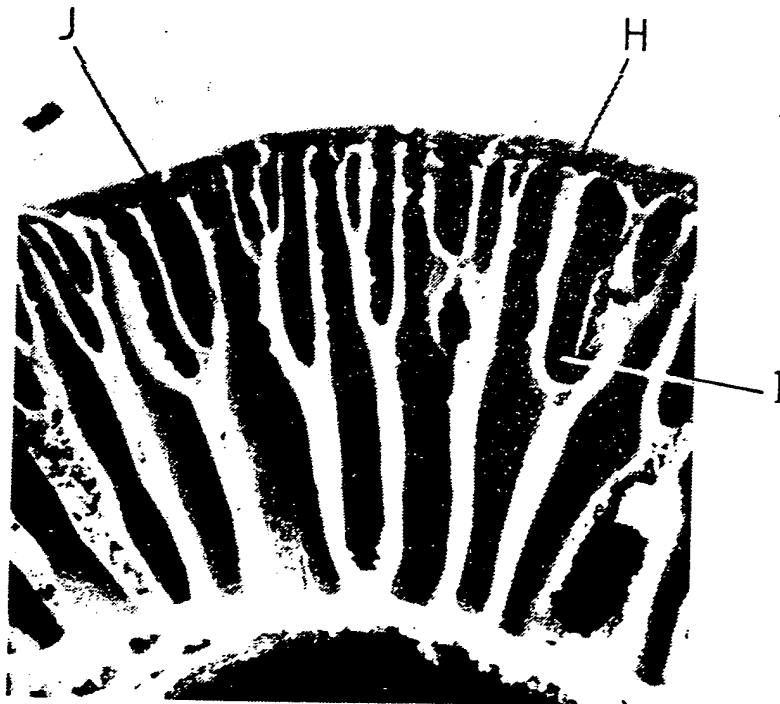


FIG.9

3/4

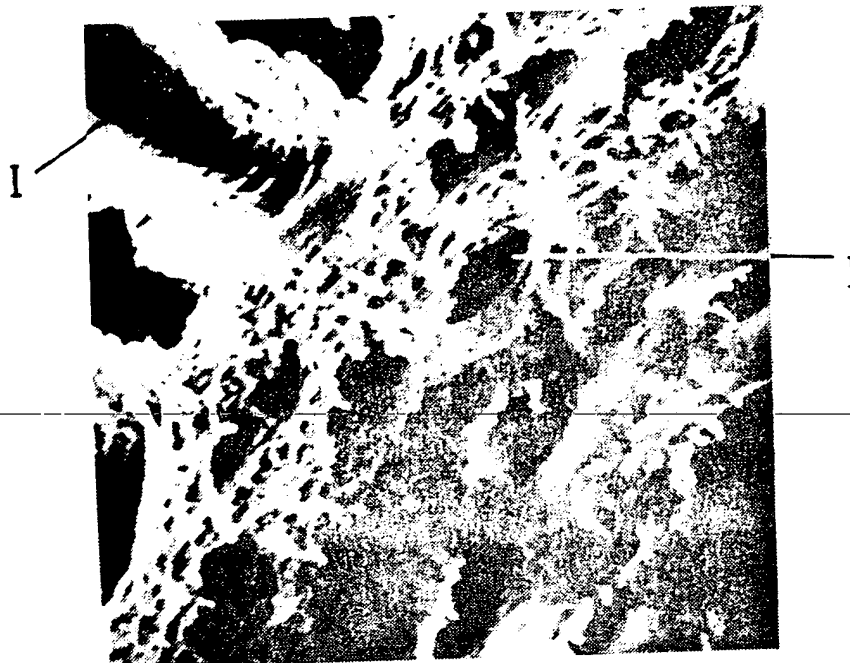


FIG.10

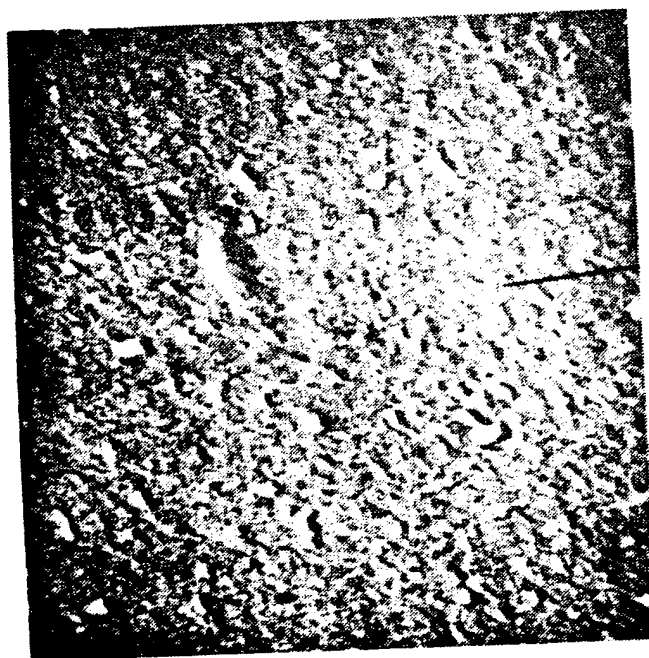


FIG.11



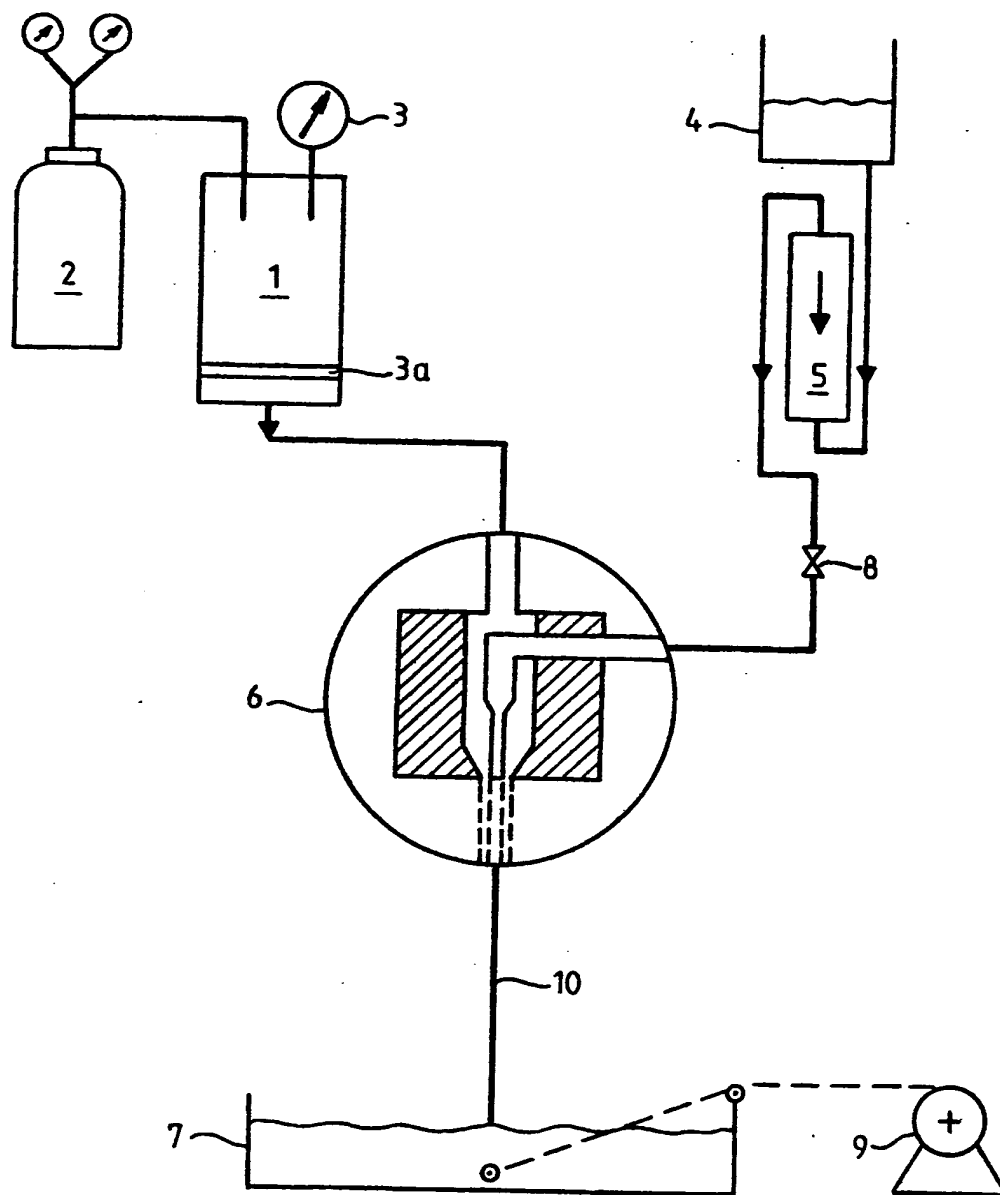


FIG.12

